

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-099132

(43)Date of publication of application : 11.04.1995

(51)Int.Cl.

H01G 4/12
C04B 35/632
H01G 4/12
H01G 4/30

(21)Application number : 05-271806

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.10.1993

(72)Inventor : HAYASHI CHIHARU
TSUJIKAWA YOSHIHIKO
TANAHASHI MASAKAZU
KOMATSU KAZUHIRO
TSUDA YASUO
NAKAKURA HISANAO
TAKAHASHI TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 04314818 Priority date : 25.11.1992 Priority country : JP
05111436 13.05.1993

JP

(54) MANUFACTURE OF CERAMIC GREEN SHEET AND LAMINATED CERAMIC BODY

(57)Abstract

PURPOSE: To obtain a manufacture of a ceramic green sheet being superior in surface smoothness and excellent in adhesion and a manufacture of a laminated ceramic body being free from delamination.

CONSTITUTION: A ceramic green sheet being superior in surface smoothness is obtained by mixing ceramic powder, an aqueous binder, an aqueous plasticizer, a surfactant, water, etc. In order to improve the plasticity of the ceramic green sheet and to increase the adhesion thereof, the binder of which the content of a hydroxyl group is 50 to 70mol% is used. In order to increase the adhesion, moreover, water-soluble amine having a large plasticizing capacity for polyvinyl butyral is used as the plasticizer. The green sheet thus obtained is laminated with an electrode under the press conditions of 50 to 500kg/cm² and 50 to 120° C and then cut and baked. Thereby a laminated ceramic molded body being free from delamination is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-99132

(43) 公開日 平成7年(1995)4月11日

| | | | | |
|---------------------------|---------|---------|----------------|------------------------|
| (51) Int.Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| H 0 1 G 4/12 | 3 6 4 | | | |
| C 0 4 B 35/632 | | | | |
| H 0 1 G 4/12 | 4 4 2 | | | |
| 4/30 | 3 1 1 F | 9174-5E | | |
| | | | C 0 4 B 35/ 00 | 1 0 8 |
| | | | 審査請求 | 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁) |

(21) 出願番号 特願平5-271806

(22) 出願日 平成5年(1993)10月29日

(31) 優先権主張番号 特願平4-314818

(32) 優先日 平4(1992)11月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-111436

(32) 優先日 平5(1993)5月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 林 千春

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 辻川 義彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 棚橋 正和

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックグリーンシートおよび積層セラミック成型体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 表面平滑性に優れ、接着力良好なセラミックグリーンシートの製造方法と、層間剥離のない積層セラミック成型体の製造方法を提供する。

【構成】 セラミック粉末、水性バインダー、水性可塑剤、界面活性剤、水等を混合させることにより表面平滑性に優れたセラミックグリーンシートが得られる。また、セラミックグリーンシートの可塑性を向上させ、接着性を増すために水酸基の含有率が50m o 1%以上70m o 1%以下であるバインダーを用いる。さらにはより接着力を増すためにポリビニルブチラールに対して可塑能力の大きな水溶性アミン類を可塑剤として用いる。このようにして得られたグリーンシートを50kg/cm²以上500kg/cm²以下、50℃以上120℃以下のプレス条件で電極と積層後、切断、焼成することにより層間剥離のない積層セラミック成型体を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】セラミック粉末、水性バインダー、水性可塑剤と水を主たる構成成分としたセラミックスラリーをシート状に成型し、乾燥して得られるセラミックグリーンシートにおいて水性バインダーが水溶性ポリビニルアセタールであることを特徴とするセラミックグリーンシートの製造方法。

【請求項2】水溶性ポリビニルアセタールの1分子中の水酸基の含有率が50mol%以上75mol%以下であることを特徴とする請求項1記載のセラミックグリーンシートの製造方法。

【請求項3】水性可塑剤が水溶性アミン類であることを特徴とする請求項1または2記載のセラミックグリーンシートの製造方法。

【請求項4】請求項1から3のいずれかに記載の製造方法を用いて得られたセラミックグリーンシートを用いて、それと電極層を交互に積層後、切断、焼成して得られる積層セラミック成型体において、積層時のプレス条件が50kg/cm²以上500kg/cm²以下、50℃以上120℃以下であることを特徴とする積層セラミック成型体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子機器等の回路を形成するために使用される各種積層セラミック成型体およびその製造に用いるセラミックグリーンシートの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】いわゆるセラミックグリーンシートはこれまでポリビニルブチラールなどのバインダーを有機溶剤に溶解し、これにセラミック粉末を混合したセラミックスラリーを作製し、このセラミックスラリーを種々のキャスト方法でシート状に成型、加熱乾燥して作製している。こうして得られたセラミックグリーンシートを電極と交互に積み重ねて多層状のグリーン成型体にし、切断、焼成工程等を経て積層セラミック成型体を製造している。しかし従来のセラミックグリーンシートの製造方法で使用する有機溶剤は作業時の人体衛生上の害、爆発事故等の危険性、さらには環境破壊という問題を有するために近年、有機溶剤を使用せず、水を媒体とするセラミックグリーンシートの製造方法が提案されている。

【0003】一般に水を媒体としたセラミックスラリーより作製されるセラミックグリーンシートに用いられる水性バインダーとしてはポリ酢酸ビニル等のエマルジョンタイプのバインダーやポリアクリル酸、ポリビニルアセタール等の水溶タイプのバインダーが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上述した水性バインダーによって作製されたセラミックグリーン

シートは有機溶剤の使用に付随する上記弊害は排除できたが、セラミック粉末がセラミックスラリー中で凝集体を形成し易く、セラミックスラリーの分散性および流動性に欠けるという問題点が残されていた。

【0005】水性バインダーの中でもポリ酢酸ビニル等エマルジョンタイプのバインダーはこれ自身がイオン性分散剤によって安定化しており、これがセラミックスラリー中では不安定な構造となる。また水溶性のポリアクリル酸は水に溶解し易くするためにイオン性官能基を多く有する構造となっている。このためセラミックスラリーにおいてセラミック粉末表面に対する吸着力が大きくなり、セラミック粉末の原料である酸化物の種類によってはゲル化を引き起こす。

【0006】また、積層タイプのセラミック成型体はセラミックグリーンシートと電極を重ね合わせるため層間の接着力が必要とされる。グリーンシートの接着力はバインダーの官能基の種類と組成比および可塑剤の種類と配合比に大きく関与される。バインダーであるポリビニルアセタールの水酸基の組成比が小さいほど水に対する溶解性が低く、大きいほどバインダーの分子内や分子間結合が増加するためバインダーが硬くなる。

【0007】水性可塑剤としてはグリセリン、ジエチレングリコールなど多価アルコール類が広く使用されているが、この可塑剤は水酸基を有するのでバインダーであるポリビニルアセタールと水素結合する。よってこれらを用いて得られたセラミックグリーンシートは可塑性に欠けるために積層セラミック成型体を作製する際の積層時の圧力および温度条件を変化させてもセラミックグリーンシート間やセラミックグリーンシートと電極間の接着力が不十分で、切断時や焼成時に層間剥離を生じ易い。

【0008】このように、セラミックグリーンシートを成型するための安定な水性バインダーは少なく、均質なセラミックグリーンシートおよび層間剥離のない積層セラミック成型体を得られ難いという課題を有していた。

【0009】本発明はこのような従来の問題に鑑みてなされたものであって、有機溶剤を使用せず、水性バインダーを用いてセラミックスラリーを作製し、均質なセラミックグリーンシート、および層間剥離のない積層セラミック成型体の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本願の請求項1の発明はセラミック粉末、水性バインダー、水性可塑剤と水を主たる構成成分としたセラミックスラリーをシート状に成型し、乾燥して得られるセラミックグリーンシートの製造方法であって、水性バインダーは水溶性ポリビニルアセタールであることを特徴とするものである。

【0011】本願の請求項2の発明は請求項1記載のセラミックグリーンシートの製造方法であって、水溶性ポ

リビニルアセタールの1分子中の水酸基の含有率が50mol%以上75mol%以下であることを特徴とするものである。

【0012】本願の請求項3の発明は請求項1または2記載のセラミックグリーンシートの製造方法であって、水性可塑剤が水溶性アミン類であることを特徴とするものである。

【0013】本願の請求項4の発明は請求項1から3のいずれかに記載の製造方法を用いて得られたセラミックグリーンシートを用いて、それと電極層を交互に積層後、切断、焼成して得られる積層セラミック成型体の製造方法であって、積層時のプレス条件が50kg/cm²以上500kg/cm²以下、50℃以上120℃以下であることを特徴とするものである。

【0014】

【作用】したがって本発明の構成によれば、強アルカリ性を呈するセラミック粉末表面と反応を引き起こすイオン性官能基を持たない水溶性バインダーであるポリビニルアセタールを用いることによってセラミックスラリーの分散安定性が向上し、表面平滑性に優れたセラミックグリーンシートを得ることができる。さらに非イオン性の水溶性ポリビニルアセタールは水に溶解させるために1分子中の水酸基の占める割合が有機溶剤系ポリビニル*

アセタールに比べて非常に高く、その水酸基がセラミック粉末の表面水酸基やバインダー自身の水酸基と水素結合するためセラミックグリーンシートが硬く、セラミックグリーンシート間およびセラミックグリーンシートと電極間の接着力が低い。よってポリビニルアセタールの構成官能基中の水酸基の含有率を50mol%以上75mol%以下にすることによって層間剥離のない積層セラミック成型体を得ることができる。さらに、可塑剤をアミン類にすることによってグリーンシートの可塑性が向上し、接着力が増すのでより均質なセラミック成型体を得られる。

【0015】

【実施例】

(実施例1) 以下、本発明の第1の実施例におけるセラミックグリーンシートの製造方法について説明する。セラミック粉末としてチタン酸バリウム粉末100gに(表1)に示した種々の水性バインダー10g、水性可塑剤としてグリセリン5g、ポリアクリル酸系分散剤0.1g、消泡剤0.1g、水50gとを夫々混合して48時間ボールミル混合を行い、得られたものをセラミックスラリーとした。

【0016】

【表1】

| バインダー | スラリー粘度 (cps) | 凝集体の有無 |
|-------------------|-----------------|--------|
| 水溶性ポリビニルアセタール | 3000 | 無 |
| 水溶性ポリビニルアルコール | ゲル化 | — |
| 水溶性ポリウレタン | 10000 | 有 |
| 水溶性ヒドロキシプロピルセルロース | 15000 | 有 |
| 水溶性ポリアクリル酸 | ゲル化 | — |
| ポリアクリル酸エマルジョン | バインダ分解 | — |
| ポリ酢酸ビニルエマルジョン | バインダ分解 | — |
| 有機溶剤系ポリビニルブチラール | 2500 | 無 |

【0017】作製したセラミックスラリーの評価としてスラリーをB型粘度計にて12rpmの回転数でスラリー粘度を測定した。また、10μmのグリーンシートを作製し、この表面を光学顕微鏡で観察して凝集体の有無を確認した。その結果を(表1)に合わせて示す。

【0018】これから明らかなように水溶性のポリビニルアセタールでスラリーを作製することによってバインダーとセラミック粉末との間で反応が起こらず、分散安

定性に優れたセラミックスラリー得られ、これを用いて作製したセラミックグリーンシートの表面平滑性が向上することが分かる。

【0019】このように本実施例によれば水性バインダーに水溶性ポリビニルアセタールを使用することによって作製されたセラミックグリーンシートの表面平滑性が安定して良好になることが判明した。

【0020】(実施例2) 次に本発明の第2の実施例に

おけるセラミックグリーンシートの製造方法について説明する。先ず、(表2)に示した使用する各種水溶性ポリビニルアセタールの水に対する溶解性を調べた。 *

*【0021】

【表2】

| 水溶性ポリビニルアセタール(mol%) | | | 水に対する溶解性 | 層間剥離 |
|---------------------|--------|-------|----------|------|
| 水酸基 | アセタール基 | アセチル基 | | |
| 30 | 58 | 12 | 不 溶 | — |
| 45 | 43 | 12 | 難 溶 | — |
| 50 | 38 | 12 | 溶 | 5 |
| 60 | 28 | 12 | 溶 | 3 |
| 70 | 18 | 12 | 溶 | 3 |
| 75 | 13 | 12 | 溶 | 10 |
| 80 | 8 | 12 | 溶 | 50 |
| 80 | 18 | 2 | 溶 | 50 |
| 90 | 8 | 2 | 溶 | 100 |

【0022】これらの水溶液をガラス板上にフィルム状に成形し、乾燥したフィルムの白濁の様子を目視にて行った。

【0023】次に、(表2)の中で水に溶解した7種類のポリビニルアセタールを10g、チタン酸バリウム粉末100g、可塑剤としてグリセリンを5g、ポリアクリル酸系分散剤0.1g、消泡剤0.1g、水50gとを夫々混合し、48時間ボールミル混合にて得られたものをセラミックスラリーとした。このセラミックスラリーをシリコン系離型処理を施したポリエチレンテレフタレート(以下PET)フィルムの上にドクターブレード法によりシート状に成形後、100℃で5分間乾燥し、約20μmの厚みのセラミックグリーンシートを作製した。作製したセラミックグリーンシートをPETフィルムから剥離し、電極とセラミックグリーンシートとを交互に50層積層した。このときの積層時のプレス条件は温度100℃、圧力100kg/cm²であった。次に積層したセラミックグリーンシートを各ブロックごとに切断し、積層セラミックグリーンチップを得た。積層セラミックグリーンチップの切断面を実体顕微鏡で観察し、その層間剥離の発生確率および前述のポリビニルアセタールの溶解性をもってバインダーの評価とした。その結果を(表2)に合わせて示す。ただし層間剥離の評価のための試料数は100であった。

【0024】ここには記載してはいないがセラミック粉

末に対するバインダーと可塑剤の配合量によっても若干層間剥離に対して影響を及ぼすが、これ(表2)から明らかなように水溶性ポリビニルアセタールの1分子中の水酸基の含有量を75mol%以下にすることによってセラミックグリーンシート間およびセラミックグリーンシートと電極間の接着力の向上という点で優れた効果が得られる。ただし、水溶性ポリビニルアセタールの1分子中の水酸基の含有率が75mol%以下であれば同様の効果を得ることができるが、水酸基の含有率が小さいほどセラミック粉末との吸着力が小さくなるのでこれに対応してセラミックグリーンシートの接着力が向上する。

【0025】このように本実施例によれば1分子中の水酸基の含有率が50mol%以上75mol%以下の水溶性ポリビニルアセタールによって作製したセラミックグリーンシートを用いることにより層間剥離のない均質な積層セラミック成型体を得られることが判明した。

【0026】(実施例3)次に本発明の第3の実施例におけるセラミックグリーンシートの製造方法について説明する。チタン酸バリウム粉末100gにバインダーである水溶性ポリビニルアセタール10g、ポリアクリル酸系分散剤0.1g、消泡剤0.1g、水50gと可塑剤として(表3)に示した各種水溶性可塑剤を夫々混合し、48時間ボールミル混合にて得られたものをセラミックスラリーとした。

【0027】

* * 【表3】

| 可 塑 剤 名 | 配合量 (g) | 切断時の 層間剥離発生率 | 焼成時の 層間剥離発生率 |
|---------------------|------------|-----------------|-----------------|
| グリセリン | 5 | 15% | 20% |
| グリセリン | 7.5 | 12% | 20% |
| グリセリン | 10 | 10% | 20% |
| エチレングリコール | 5 | 27% | 37% |
| エチレングリコール | 7.5 | 25% | 31% |
| エチレングリコール | 10 | 25% | 30% |
| ジエチレングリコール | 5 | 12% | 25% |
| ジエチレングリコール | 7.5 | 12% | 25% |
| ジエチレングリコール | 10 | 11% | 24% |
| ポリエチレングリコール200 | 5 | 55% | 55% |
| ポリエチレングリコール200 | 7.5 | 40% | 48% |
| ポリエチレングリコール200 | 10 | 30% | 32% |
| ジエタノールアミン | 5 | 2% | 2% |
| ジエタノールアミン | 7.5 | 2% | 2% |
| ジエタノールアミン | 10 | 1% | 2% |
| 2,2-ジメチル-1,5ペンタジアミン | 5 | 3% | 3% |
| 2,2-ジメチル-1,5ペンタジアミン | 7.5 | 1% | 2% |
| 2,2-ジメチル-1,5ペンタジアミン | 10 | 0% | 1% |
| ポリオキシエチレンアルキルアミン | 5 | 1% | 1% |
| ポリオキシエチレンアルキルアミン | 7.5 | 1% | 1% |
| ポリオキシエチレンアルキルアミン | 10 | 0% | 0% |
| ポリオキシテトラメチレンアミン | 5 | 3% | 3% |
| ポリオキシテトラメチレンアミン | 7.5 | 1% | 2% |
| ポリオキシテトラメチレンアミン | 10 | 1% | 1% |

【0028】このセラミックスラリをPETフィルムの上にドクターブレード法によりシート状に成形後、100℃で5分間乾燥し、約20μmの厚みのセラミックグリーンシートを作製した。作製したセラミックグリーンシートをPETフィルムから剥離し、電極と交互に積層した。このときの積層時のプレス条件は温度100℃、圧力100kg/cm²であった。次にこのセラミックグリーン積層体を切断、焼成して積層セラミック成形体を得た。このときの焼成温度は1350℃であった。積層したセラミックグリーンチップの切断後の切断面および焼成した積層セラミック成形体の断面を観察し、その層間剥離の発生確率をもって評価とした。その結果を(表3)に合わせて示す。ただし試料数は100であった。

【0029】この(表3)から明らかなように可塑剤の配合量でも若干層間剥離に対し影響を及ぼすが、可塑剤をアミン類にすることによってセラミックグリーンシート間およびセラミックグリーンシートと電極間の接着力の向上という点で優れた効果が得られる。また、可塑剤はアミン類であればすべて同様の効果を得ることができるが、1級アミン、2級アミン、3級アミンの順に極性すなわちセラミック粉末との吸着力が大きくなるのでこれに対応してセラミックグリーンシートの接着力が向上する。

【0030】このように本実施例によれば水溶性ポリビニルアセタールとアミン系可塑剤によって作製したセラミックグリーンシートを用いることにより層間剥離のない均質な積層セラミック成形体を得られることが判明し

40

50

た。

【0031】(実施例4)次に、本発明の第4の実施例における積層セラミック成型体の製造方法について説明する。水酸基60mol%、アセタール基28mol%、アセチル基12mol%である水溶性ポリビニルアセタールをバインダー、グリセリンを可塑剤として実施*

*例3と同様の方法で積層セラミックグリーンチップを作製した。このときの積層時のプレス条件を(表4)に示す。

【0032】

【表4】

| プレス圧力 (kg/cm ²) | プレス温度 (℃) | | | | | | | |
|--------------------------------|-------------|-------------|----|----|-----|----|-----|----|
| | 40 | | 50 | | 120 | | 130 | |
| | 焼成前 層間剥離 | 焼成後 層間剥離 | 前 | 後 | 前 | 後 | 前 | 後 |
| 40 | 90 | — | 45 | — | 30 | — | 25 | — |
| 50 | 90 | — | 5 | 5 | 5 | 3 | 10 | 10 |
| 200 | 80 | — | 3 | 4 | 1 | 1 | 5 | 15 |
| 400 | 75 | — | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 | 15 |
| 500 | 75 | — | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 20 |
| 600 | 75 | — | 0 | 12 | 0 | 15 | 0 | 20 |

【0033】積層したセラミックグリーンチップおよび焼成した積層セラミック成型体の層間剥離を調べた。この結果を(表4)に示す。

【0034】この(表4)からプレス条件の温度および圧力が大きいほどグリーンシートの接着力が大きく、グリーンチップでの層間剥離は少ないが、焼成後の層間剥離が多かった。これはグリーンチップ中のセラミック粉末が密に充填されているため脱バインダー、焼成時にかかる応力が大きくなるため層間剥離が発生し易くなることがわかった。また、可塑剤にアミン類を使用した場合

はより良好な結果が得られることはいうまでもない。
【0035】本実施例において水性バインダーとして1分子中の水酸基の含有率が60mol%のものを使用した

が、水酸基の含有率が50mol%以上70mol%以下の範囲内であれば同様の効果が得られる。
【0036】このように本実施例によれば1分子中の水酸基の含有率が50mol%以上75mol%以下の水溶性ポリビニルアセタールをバインダーとしたセラミックグリーンシートを50kg/cm²以上500kg/cm²以下、50℃以上120℃以下のプレス条件で積層後、脱

バイ、焼成することにより層間剥離のない積層セラミック成型体を得ることができる。
【0037】なお、上記の実施例1から4においてセラミックグリーンシートおよび積層セラミック成型体を製造するために使用されるセラミック粉末はチタン酸バリウムについてのみ記載したが、酸化チタン、チタン酸ジ

ルコン酸鉛、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウムなどグリーンシートとして利用できる材料であれば他のセラミック粉末でも同様の効果が得られ、使用用途や目的に応じて選択することができる。特に実施例2から4は積層材料に対して大きな効果が得られるものである。また、セラミックグリーンシートの成型方法は均一なシート状にできるものであれば特に規定するものではない。厚みは20μmとしたが1μmから100μmまで適応できることは言うまでもない。

【0038】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、シート成型用水性バインダーとして水溶性のポリビニルアセタールを用いてセラミックスラリーを作製することによりセラミックスラリーの分散性および流動性が向上し、表面平滑性に優れたセラミックグリーンシートを得ることができるものである。また、1分子中の水酸基の含有率が50mol%以上75mol%以下であるポリビニルアセタールを用いてセラミックグリーンシートを作製する。さらにポリビニルアセタールに対して水性可塑剤に水溶性アミン類を組み合わせることでグリーンシートを作製する。こうするとグリーンシートの接着力が向上し、50kg/cm²以上500kg/cm²以下、50℃以上120℃以下のプレス条件で電極と積層することにより層間剥離のない積層セラミック成型体を得ることができるという効果が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 小松 和博
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 津田 泰男
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 中蔵 久直
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 高橋 竹志
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-099132

(43)Date of publication of application : 11.04.1995

(51)Int.Cl.

H01G 4/12
C04B 35/632
H01G 4/12
H01G 4/30

(21)Application number : 05-271806

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.10.1993

(72)Inventor : HAYASHI CHIHARU
TSUJIKAWA YOSHIHIKO
TANAHASHI MASAKAZU
KOMATSU KAZUHIRO
TSUDA YASUO
NAKAKURA HISANAO
TAKAHASHI TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 04314818
05111436

Priority date : 25.11.1992
13.05.1993

Priority country : JP

JP

(54) MANUFACTURE OF CERAMIC GREEN SHEET AND LAMINATED CERAMIC BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a manufacture of a ceramic green sheet being superior in surface smoothness and excellent in adhesion and a manufacture of a laminated ceramic body being free from delamination.

CONSTITUTION: A ceramic green sheet being superior in surface smoothness is obtained by mixing ceramic powder, an aqueous binder, an aqueous plasticizer, a surfactant, water, etc. In order to improve the plasticity of the ceramic green sheet and to increase the adhesion thereof, the binder of which the content of a hydroxyl group is 50 to 70mol% is used. In order to increase the adhesion, moreover, water-soluble amine having a large plasticizing capacity for polyvinyl butyral is used as the plasticizer. The green sheet thus obtained is laminated with an electrode under the press conditions of 50 to 500kg/cm² and 50 to 120°C and then cut and baked. Thereby a laminated ceramic molded body being free from delamination is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the ceramic green sheet characterized by an aquosity binder being a water-soluble polyvinyl acetal in the ceramic green sheet which casts the ceramic slurry which made the main constituent ceramic powder, an aquosity binder, an aquosity plasticizer, and water in the shape of a sheet, and is obtained by drying.

[Claim 2] The manufacture approach of the ceramic green sheet according to claim 1 characterized by the content of the hydroxyl group in 1 molecule of a water-soluble polyvinyl acetal being less than [more than 50mol%75mol%].

[Claim 3] The manufacture approach of the ceramic green sheet according to claim 1 or 2 characterized by aquosity plasticizers being water-soluble amines.

[Claim 4] The ceramic green sheet obtained by either of claims 1-3 using the manufacture approach of a publication is used, it and an electrode layer are set on the laminating ceramic molding object which cuts and calcinates behind a laminating by turns and is acquired, and the press conditions at the time of a laminating are 50kg/cm² or more 500kg/cm². The manufacture approach of the laminating ceramic molding object hereafter characterized by 50-degree-C or more being 120 degrees C or less.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the ceramic green sheet used for the various laminating ceramic molding objects used in order to form circuits, such as electronic equipment, and manufacture of those.

[0002]

[Description of the Prior Art] the ceramic slurry which the so-called ceramic green sheet dissolved binders, such as a polyvinyl butyral, in the organic solvent until now, and mixed ceramic powder to this -- producing -- this ceramic slurry -- the various casting approaches -- the shape of a sheet -- molding -- stoving is carried out and it is producing. In this way, the obtained ceramic green sheet is accumulated an electrode and by turns, it is made a multilayer Green molding object, and the laminating ceramic molding object is manufactured through cutting, a baking process, etc. However, since the organic solvent used by the manufacture approach of the conventional ceramic green sheet has danger, such as damage body sanitary [at the time of an activity], and explosion accident, and a problem of environmental destruction further, an organic solvent is not used but the manufacture approach of the ceramic green sheet through water is proposed in recent years.

[0003] As an aqueous binder used for the ceramic green sheet generally produced from the ceramic slurry through water, the binder aqueous type [, such as a binder or polyacrylic acid emulsion type / , such as polyvinyl acetate, / , and a polyvinyl acetal,] is known.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although the above-mentioned evil to which the ceramic green sheet produced with the aqueous binder mentioned above accompanies use of an organic solvent has been eliminated, ceramic powder tended to form floc in the ceramic slurry, and the trouble that the dispersibility of a ceramic slurry and a fluidity were missing was left behind.

[0005] Also in an aqueous binder, this self is stabilizing the binder emulsion type [, such as polyvinyl acetate,] with ion nature powder, and it serves as structure with this unstable in a ceramic slurry. Moreover, water-soluble polyacrylic acid has the structure of having many ionicity functional groups, in order to make it easy to dissolve in water. For this reason, in a ceramic slurry, the adsorption power over a ceramic powder front face becomes large, and gelation is caused depending on the class of oxide which is the raw material of ceramic powder.

[0006] Moreover, in order that a laminating type ceramic molding object may pile up a ceramic green sheet and an electrode, the adhesive strength between layers is needed. The adhesive strength of a green sheet participates in the class of functional group of a binder, a presentation ratio, and the class and compounding ratio of a plasticizer greatly. Since the intramolecular of a binder and intermolecular association increase so that the solubility over water is so low that the presentation ratio of the hydroxyl group of the polyvinyl acetal which is a binder is small and it is large, a binder becomes hard.

[0007] Although polyhydric alcohol, such as a glycerol and a diethylene glycol, is widely used as an aqueous plasticizer, since this plasticizer has a hydroxyl group, hydrogen bond of it is carried out to the polyvinyl acetal which is a binder. Therefore, since plasticity is missing, even if the ceramic green sheet obtained using these changes the pressure and temperature conditions at the time of the laminating at the time of producing a laminating ceramic molding object, between ceramic green sheets, a ceramic green sheet, and its inter-electrode adhesive strength are inadequate, and it tends to produce interlaminar peeling at the time of cutting and baking.

[0008] Thus, it had the technical problem that there were few stable aqueous binders for casting a ceramic

green sheet, and a laminating ceramic molding object without a homogeneous ceramic green sheet and homogeneous interlaminar peeling was hard to be acquired.

[0009] This invention is made in view of such a conventional problem, and an organic solvent is not used, but a ceramic slurry is produced using an aqueous binder, and it aims at offering the manufacture approach of a homogeneous ceramic green sheet and a laminating ceramic molding object without interlaminar peeling.

[0010]

[Means for Solving the Problem] It is the manufacture approach of the ceramic green sheet which invention of claim 1 of this application casts the ceramic slurry which made the main constituent ceramic powder, an aqueous binder, an aqueous plasticizer, and water in the shape of a sheet in order to attain the above-mentioned purpose, and is obtained by drying, and is characterized by an aqueous binder being a water-soluble polyvinyl acetal.

[0011] Invention of claim 2 of this application is the manufacture approach of a ceramic green sheet according to claim 1, and it is characterized by the content of the hydroxyl group in 1 molecule of a water-soluble polyvinyl acetal being less than [more than 50mol%75mol%].

[0012] Invention of claim 3 of this application is the manufacture approach of a ceramic green sheet according to claim 1 or 2, and it is characterized by aqueous plasticizers being water-soluble amines.

[0013] Invention of claim 4 of this application is the manufacture approach of the laminating ceramic molding object which uses the ceramic green sheet obtained by either of claims 1-3 using the manufacture approach of a publication, cuts it and an electrode layer behind a laminating by turns, calcinates, and is acquired, and the press conditions at the time of a laminating are 50kg/cm² or more 500kg/cm². It is hereafter characterized by 50-degree-C or more being 120 degrees C or less.

[0014]

[Function] Therefore, according to the configuration of this invention, by using the polyvinyl acetal which is a water-soluble binder without the ionicity functional group which triggers the ceramic powder front face which presents strong-base nature, and a reaction, the distributed stability of a ceramic slurry can improve and the ceramic green sheet excellent in surface smooth nature can be obtained. In order to make it dissolve in water, its rate that the hydroxyl group in 1 molecule occupies is very high compared with an organic solvent system polyvinyl acetal, in order that the hydroxyl group may carry out hydrogen bond of the water-soluble, further nonionic polyvinyl acetal to the surface water acid radical of ceramic powder, or the own hydroxyl group of a binder, its ceramic green sheet is hard, and between ceramic green sheets and a ceramic green sheet, and its inter-electrode adhesive strength are low. Therefore, a laminating ceramic molding object without interlaminar peeling can be acquired by making content of the hydroxyl group in the configuration functional group of a polyvinyl acetal into less than [more than 50mol%75mol%]. Furthermore, since the plasticity of a green sheet improves and adhesive strength increases by making a plasticizer into amines, a more homogeneous ceramic molding object is acquired.

[0015]

[Example]

(Example 1) The manufacture approach of the ceramic green sheet in the 1st example of this invention is explained hereafter. Glycerol 5g, 0.1g of polyacrylic acid system dispersants, 0.1g of defoaming agents, and 50g of water were mixed, respectively as various aqueous binder 10g shown in 100g of barium titanate powder as ceramic powder in (Table 1), and an aqueous plasticizer, ball mill mixing was performed for 48 hours, and what was obtained was made into the ceramic slurry.

[0016]

[Table 1]

| バインダー | スラリー粘度 (cps) | 凝集体の有無 |
|-------------------|-----------------|--------|
| 水溶性ポリビニルアセタール | 3000 | 無 |
| 水溶性ポリビニルアルコール | ゲル化 | — |
| 水溶性ポリウレタン | 10000 | 有 |
| 水溶性ヒドロキシプロピルセルロース | 15000 | 有 |
| 水溶性ポリアクリル酸 | ゲル化 | — |
| ポリアクリル酸エマルジョン | バインダ分解 | — |
| ポリ酢酸ビニルエマルジョン | バインダ分解 | — |
| 有機溶剤系ポリビニルブチラール | 2500 | 無 |

[0017] As evaluation of the produced ceramic slurry, the slurry was measured in the Brookfield viscometer and slurry viscosity was measured at the rotational frequency of 12rpm. Moreover, the 10-micrometer green sheet was produced, this front face was observed with the optical microscope, and the existence of floc was checked. The result is shown according to (Table 1).

[0018] It turns out that a reaction will not occur between a binder and ceramic powder by producing a slurry by the water-soluble polyvinyl acetal from now on so that clearly, but the surface smooth nature of the ceramic green sheet produced using ceramic slurry ***** and this excellent in distributed stability improves.

[0019] Thus, according to this example, it became clear that the surface smooth nature of the ceramic green sheet produced by using a water-soluble polyvinyl acetal for an aqueous binder was stabilized, and it became good.

[0020] (Example 2) The manufacture approach of the ceramic green sheet in the 2nd example of this invention is explained below. First, the solubility over the water of the various, water-soluble polyvinyl acetals which were shown in (Table 2) and to be used was investigated.

[0021]

[Table 2]

| 水溶性ポリビニルアセタール(mol%) | | | 水に対する溶解性 | 層間剥離 |
|---------------------|--------|-------|----------|------|
| 水酸基 | アセタール基 | アセチル基 | | |
| 30 | 58 | 12 | 不溶 | — |
| 45 | 43 | 12 | 難溶 | — |
| 50 | 38 | 12 | 溶 | 5 |
| 60 | 28 | 12 | 溶 | 3 |
| 70 | 18 | 12 | 溶 | 3 |
| 75 | 13 | 12 | 溶 | 10 |
| 80 | 8 | 12 | 溶 | 50 |
| 80 | 18 | 2 | 溶 | 50 |
| 90 | 8 | 2 | 溶 | 100 |

[0022] These water solutions were fabricated in the shape of a film on the glass plate, and the situation of nebula of the dry film was performed visually.

[0023] Next, what mixed 5g, 0.1g of polyacrylic acid system dispersants, 0.1g of defoaming agents, and 50g of water for the glycerol as 10g, 100g of barium titanate powder, and a plasticizer, respectively, and was obtained by ball mill mixing for 48 hours in seven kinds of polyvinyl acetals which dissolved in water in (Table 2) was made into the ceramic slurry. This ceramic slurry was dried for 5 minutes at 100 degrees C after fabricating in the shape of a sheet with the doctor blade method on the polyethylene terephthalate (henceforth, PET) film which performed silicon system mold release processing, and the ceramic green sheet with a thickness of about 20 micrometers was produced. The produced ceramic green sheet was exfoliated from the PET film, and the 50-layer laminating of an electrode and the ceramic green sheet was carried out by turns. the press conditions at the time of the laminating at this time -- the temperature of 100 degrees C, and pressure of 100kg/cm² it was . Next, the ceramic green sheet which carried out the laminating was cut for every block, and the laminating ceramic Green chip was obtained. The cutting plane of a laminating ceramic Green chip was observed with the stereoscopic microscope, and it considered as evaluation of a binder with the solubility of the probability of occurrence of the interlaminar peeling, and the above-mentioned polyvinyl acetal. The result is shown according to (Table 2). However, the number of samples for evaluation of interlaminar peeling was 100.

[0024] Although are not indicated here and effect is done to interlaminar peeling a little also with the loadings of the binder to ceramic powder, and a plasticizer, the effectiveness which was excellent between ceramic green sheets and in respect of improvement in a ceramic green sheet and inter-electrode adhesive strength is acquired by making the content of the hydroxyl group in 1 molecule of a water-soluble polyvinyl acetal into less than [75mol%] so that clearly from this (Table 2). However, if the content of the hydroxyl group in 1 molecule of a water-soluble polyvinyl acetal is less than [75mol%], the same effectiveness can be acquired, but since adsorption power with ceramic powder becomes small so that the content of a hydroxyl group is small, the adhesive strength of a ceramic green sheet improves corresponding to this.

[0025] Thus, according to this example, it became clear that a homogeneous laminating ceramic molding object without interlaminar peeling could be acquired by using the ceramic green sheet which the content of the hydroxyl group in 1 molecule produced by the water-soluble polyvinyl acetal not more than more than 50mol%75mol%.

[0026] (Example 3) The manufacture approach of the ceramic green sheet in the 3rd example of this invention is explained below. The various, water-soluble plasticizers shown in 100g of barium titanate

powder in (Table 3) as water-soluble polyvinyl-acetal 10g which is a binder, 0.1g of polyacrylic acid system dispersants, 0.1g of defoaming agents, and 50g of water and a plasticizer were mixed, respectively, and what was obtained by ball mill mixing for 48 hours was made into the ceramic slurry.

[0027]

[Table 3]

| 可 塑 剤 名 | 配 合 量 (g) | 切断時の 層間剥離発生率 | 焼成時の 層間剥離発生率 |
|---------------------|--------------|-----------------|-----------------|
| グリセリン | 5 | 15% | 20% |
| グリセリン | 7.5 | 12% | 20% |
| グリセリン | 10 | 10% | 20% |
| エチレングリコール | 5 | 27% | 37% |
| エチレングリコール | 7.5 | 25% | 31% |
| エチレングリコール | 10 | 25% | 30% |
| ジエチレングリコール | 5 | 12% | 25% |
| ジエチレングリコール | 7.5 | 12% | 25% |
| ジエチレングリコール | 10 | 11% | 24% |
| ポリエチレングリコール200 | 5 | 55% | 55% |
| ポリエチレングリコール200 | 7.5 | 40% | 48% |
| ポリエチレングリコール200 | 10 | 30% | 32% |
| ジエタノールアミン | 5 | 2% | 2% |
| ジエタノールアミン | 7.5 | 2% | 2% |
| ジエタノールアミン | 10 | 1% | 2% |
| 2,2-ジメチル-1,5ペンタジアミン | 5 | 3% | 3% |
| 2,2-ジメチル-1,5ペンタジアミン | 7.5 | 1% | 2% |
| 2,2-ジメチル-1,5ペンタジアミン | 10 | 0% | 1% |
| ポリオキシエチレンアルキルアミン | 5 | 1% | 1% |
| ポリオキシエチレンアルキルアミン | 7.5 | 1% | 1% |
| ポリオキシエチレンアルキルアミン | 10 | 0% | 0% |
| ポリオキシテトラメチレンアミン | 5 | 3% | 3% |
| ポリオキシテトラメチレンアミン | 7.5 | 1% | 2% |
| ポリオキシテトラメチレンアミン | 10 | 1% | 1% |

[0028] This ceramic slurry was dried for 5 minutes at 100 degrees C after fabricating in the shape of a sheet with the doctor blade method on the PET film, and the ceramic green sheet with a thickness of about 20 micrometers was produced. It exfoliated from the PET film and the laminating of the produced ceramic green sheet was carried out to the electrode by turns. the press conditions at the time of the laminating at this time -- the temperature of 100 degrees C, and pressure of 100kg/cm² it was . Next, this ceramic Green layered product was cut and calcinated, and the laminating ceramic Plastic solid was acquired. The burning temperature at this time was 1350 degrees C. The cutting plane after cutting of the ceramic Green chip which carried out the laminating, and the cross section of the calcinated laminating ceramic Plastic solid were observed, and it considered as evaluation with the probability of occurrence of the interlaminar peeling. The result is shown according to (Table 3). However, the number of samples was 100.

[0029] this (Table 3) -- from -- although effect is done to interlaminar peeling a little also with the loadings of a plasticizer so that clearly, the effectiveness which was excellent between ceramic green sheets and in

respect of improvement in a ceramic green sheet and inter-electrode adhesive strength is acquired by making a plasticizer into amines. Moreover, if plasticizers are amines, the same effectiveness can be acquired altogether, but since the adsorption power of a polarity, i.e., ceramic powder, becomes large at the order of the 1st class amine, secondary amine, and tertiary amine, the adhesive strength of a ceramic green sheet improves corresponding to this.

[0030] Thus, according to this example, it became clear that a homogeneous laminating ceramic Plastic solid without interlaminar peeling could be acquired by using the ceramic green sheet produced with the water-soluble polyvinyl acetal and the amine system plasticizer.

[0031] (Example 4) Next, the manufacture approach of the laminating ceramic molding object in the 4th example of this invention is explained. The laminating ceramic Green chip was produced by the same approach as an example 3 by using a glycerol as a plasticizer, having used as the binder the 28 mol % and 12 mol % of acetyl groups] water solubility polyvinyl acetal of 60 mol % and acetal radicals of hydroxyl groups which is %. The press conditions at the time of the laminating at this time are shown in (Table 4).

[0032]

[Table 4]

| プレス圧力 (kg/cm ²) | プレス温度 (°C) | | | | | | | |
|--------------------------------|-------------|-------------|----|----|-----|----|-----|----|
| | 40 | | 50 | | 120 | | 130 | |
| | 焼成前 層間剥離 | 焼成後 層間剥離 | 前 | 後 | 前 | 後 | 前 | 後 |
| 40 | 90 | — | 45 | — | 30 | — | 25 | — |
| 50 | 90 | — | 5 | 5 | 5 | 3 | 10 | 10 |
| 200 | 80 | — | 3 | 4 | 1 | 1 | 5 | 15 |
| 400 | 75 | — | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 | 15 |
| 500 | 75 | — | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 20 |
| 600 | 75 | — | 0 | 12 | 0 | 15 | 0 | 20 |

[0033] Interlaminar peeling of the laminating ceramic molding object which carried out the laminating and which was calcinated [which calcinated and ceramic-Green-tipped] was investigated. This result is shown in (Table 4).

[0034] this (Table 4) -- from -- the adhesive strength of a green sheet was so large that the temperature and the pressure of press conditions were large, and although there was little interlaminar peeling in the Green chip, there was much interlaminar peeling after baking. It turned out that interlaminar peeling becomes easy to generate it since a debinder and the stress applied at the time of baking become large since it fills up with the ceramic powder in the Green chip densely as for this. Moreover, when amines are used for a plasticizer, it cannot be overemphasized that a better result is obtained.

[0035] Although the content of the hydroxyl group in 1 molecule used the 60-mol thing it is [thing] % as an aqueous binder in this example, the same effectiveness will be acquired if the content of a hydroxyl group is within the limits of more than 50mol%70mol% less than.

[0036] thus, the ceramic green sheet with which the content of the hydroxyl group in 1 molecule used the water-soluble polyvinyl acetal not more than more than 50mol%75mol% as the binder according to this example -- 50kg/cm² or more 500kg/cm² press conditions (the following and 50 degrees C or more 120 degrees C or less) -- after a laminating -- de-- a laminating ceramic molding object without interlaminar peeling can be acquired by BAI and calcinating.

[0037] In addition, although the ceramic powder used in order to manufacture a ceramic green sheet and a laminating ceramic molding object in the above-mentioned examples 1-4 indicated only barium titanate, if it is the ingredient which can be used as green sheets, such as titanium oxide, titanate-acid lead zirconate, strontium titanate, and titanate-acid magnesium, the effectiveness that other ceramic powder is the same is

acquired, and it can be chosen according to a use application or the purpose. As for examples 2-4, big effectiveness is especially acquired to the charge of a laminated wood. Moreover, the molding approach of a ceramic green sheet will not be specified especially if it can do in the shape of [uniform] a sheet. Although thickness was set to 20 micrometers, it cannot be overemphasized that it can be adapted from 1 micrometer to 100 micrometers.

[0038]

[Effect of the Invention] according to this invention as mentioned above -- sheet molding -- service water -- by producing a ceramic slurry using a water-soluble polyvinyl acetal as a sex binder, the dispersibility of a ceramic slurry and a fluidity can improve and the ceramic green sheet excellent in surface smooth nature can be obtained. Moreover, the content of the hydroxyl group in 1 molecule produces a ceramic green sheet using the polyvinyl acetal which is less than [more than 50mol%75mol%]. Furthermore, a green sheet is produced combining water-soluble amines to a polyvinyl acetal to an aquosity plasticizer. If it carries out like this, the adhesive strength of a green sheet will improve, and it is 50kg/cm² or more 500kg/cm². The effectiveness that the laminating ceramic molding object which does not have interlaminar peeling hereafter by carrying out a laminating to an electrode on 50-degree-C or more press conditions 120 degrees C or less can be acquired is acquired.

[Translation done.]

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**